

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 876.060

N° 1.306.231

Classification internationale :

C 08 g

## Procédé de préparation de polyéthers glycidiques.

Société dite : SHELI INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 16 octobre 1961, à 14<sup>h</sup> 58<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 3 septembre 1962.

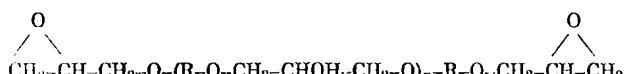
(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 41 de 1962.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 17 octobre 1960, sous le n° 62.858, aux noms de MM. John J. BALIKER JR., Kenneth B. COFER, Leonard H. GRIFFIN et Dwight M. SHEETS.)

L'invention concerne un procédé perfectionné de préparation de polyéthers glycidiques de polyphénols.

Les polyéthers glycidiques de polyphénols, désignés souvent sous le nom de « résines époxy », sont des matières intéressantes qui sont utilisées dans beaucoup d'applications par exemple, comme revêtements de surfaces, adhésifs, compositions de moulage, etc. On les prépare généralement en fai-

sant réagir un polyphénol avec l'épichlorhydrine dans un milieu alcalin. On prépare un groupe de résines époxy particulièrement souples d'emploi à partir de l'épichlorhydrine et d'un diphenol comme le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, souvent désigné sous le nom de bisphénol A. Le constituant principal de ces polyéthers peut être représenté par la formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier de la série 0, 1, 2, 3, etc., et R représente le radical divalent auquel sont fixés les deux groupes hydroxyle phénolique dans le diphenol. Le rapport molaire épichlorhydrine/diphenol que l'on utilise pour préparer la résine est le facteur le plus important pour contrôler le poids moléculaire moyen du polymère, et donc la valeur moyenne de  $n$ . Certaines applications des résines époxy exigent qu'elles aient une valeur moyenne de  $n$  particulière. Ainsi, pour l'application comme adhésif, il est avantageux que la valeur moyenne de  $n$  soit très voisine de zéro. La présente invention vise particulièrement à la production de composés ayant une proportion prédominante de l'éther diglycidique du bisphénol, c'est-à-dire de composés dans lesquels  $n$  est zéro.

Dans les meilleurs procédés connus jusqu'ici pour la production industrielle de l'éther diglycidique du bisphénol A, il a été constaté que la vitesse de réaction limite le laps de temps nécessaire pour l'achèvement de la réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine. Il a été constaté également que, en raison des temps de réaction relativement longs nécessaires, à savoir plusieurs heures, il se forme une quantité appréciable de sous-produits

autres qu'un éther diglycidique, comprenant des composés qui retiennent le chlore même après achèvement de la déshydrochloration classique. Dans la production industrielle de l'éther diglycidique du bisphénol A par les procédés utilisés jusqu'ici, un temps de réaction de 2 à 3 heures est habituellement nécessaire pour terminer l'addition de base caustique, et le meilleur produit qui peut être préparé à partir de matière première de pureté commerciale a une teneur totale en chlore de l'ordre de 0,3 % en poids et une teneur en chlore sapoifiable de l'ordre de 0,1 % en poids, ou plus.

Selon l'invention, on prépare un polyéther glycidique d'un polyphénol en ajoutant une solution aquéuse d'un hydroxyde de métal alcalin, de préférence contenant au moins 15 % en poids de l'hydroxyde, à une solution d'un polyphénol dans un excès d'épichlorhydrine, et de préférence dans au moins 3 moles d'épichlorhydrine par équivalent hydroxyle phénolique du phénol et une quantité de méthanol suffisante pour maintenir une phase liquide unique jusqu'à ce que la réaction soit complète. L'addition de cette solution d'hydroxyde est de préférence contrôlée à une vitesse qui permet l'élimination de la chaleur de réaction en prélevant

un courant de vapeur du mélange de réaction sous une pression voisine de la pression atmosphérique, en condensant ce courant de vapeur, et en ramenant le condensat dans le mélange de réaction.

En comparant le présent procédé à un procédé industriel classique de production de l'éther diglycidique du bisphénol A, on observe ce qui suit. Selon le procédé industriel, le temps nécessaire pour l'addition de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est de 3 heures et demie, la température de réaction est comprise entre 99 °C et 119 °C, et le produit obtenu a une teneur en groupes époxy de 0,519 équivalents époxy par 100 g (ce qui correspond à un poids par groupe époxy de 193), et il contient 0,52 % de chlore.

Au contraire, dans le procédé selon l'invention, la réaction est terminée en 30 minutes ou moins; la température de réaction est en général d'environ 71 °C à 82 °C; et l'éther diglycidique du bisphénol A que l'on obtient a un poids par groupe époxy d'environ 180 et une teneur totale en chlore d'environ 0,2 % ou moins.

Dans les procédés utilisés jusqu'ici, il était nécessaire de maintenir la concentration en eau à une valeur très faible, par exemple d'environ 0,3 à 2 % en poids, pendant le cours de la réaction, afin d'éviter la formation d'une seconde couche avec les réactions secondaires résultantes. Dans le procédé selon l'invention, l'addition de méthanol rend beaucoup moins critique la concentration en eau; on peut admettre des concentrations en eau beaucoup plus fortes. Dans le procédé de l'invention, l'élimination de l'eau n'est pas nécessaire pendant la réaction.

Le procédé de l'invention a permis pour la première fois la production directe d'un concentré d'éther diglycidique de bisphénol A qui a une teneur très faible en chlore total et en chlore saponifiable, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des méthodes compliquées de recristallisation ou de redistillation. De plus, ce procédé a réduit le temps nécessaire pour l'addition de la base caustique pendant la réaction de condensation, le faisant passer de 2 heures ou plus à une demi-heure ou moins. Il en résulte une augmentation très importante de la capacité de production des installations industrielles existantes ou, inversement, une réduction notable des dépenses nécessaires pour construire une installation ayant une capacité de production donnée.

Le procédé de l'invention se met commodément en œuvre dans un récipient de réaction muni d'un agitateur mécanique, d'une entrée à soupape pour la solution aqueuse d'hydroxyde, d'un moyen pour mesurer la température du mélange de réaction, d'un moyen de chauffage, et d'une sortie pour les vapeurs, équipée d'un condenseur et d'un dispositif de mesure de la température des vapeurs. Le dis-

tillat condensé provenant du condenseur est ramené dans le récipient de réaction.

Pour la mise en œuvre du procédé, on introduit dans le récipient de réaction le polyphénol, l'épichlorhydrine et le méthanol. De préférence, au moins une faible proportion d'eau, par exemple environ 1 % par rapport à l'épichlorhydrine, est présente dans le mélange de réaction initial. Quand on provoque la réaction par l'addition d'une base caustique aqueuse, le mélange de réaction peut être à la température ambiante ou à une température modérément élevée. La température du mélange de réaction s'élève pendant qu'on ajoute progressivement la base caustique. Un contrôle de la température est maintenu par vaporisation des constituants légers du mélange de réaction et reflux de ces constituants. La vitesse d'addition de la base caustique est contrôlée de façon à éviter l'addition à une vitesse plus grande que celle à laquelle la chaleur peut être élevée. Après achèvement de la réaction, on traite le mélange de réaction pour recueillir l'éther glycidique désiré.

La température du mélange de réaction avant le début de l'addition de la base caustique peut être la température ambiante. Elle est de préférence modérément élevée, par exemple comprise entre environ 54 °C et 66 °C, et plus particulièrement entre environ 60 °C et 63 °C. Pendant l'addition, la température s'élève, par exemple jusqu'à une valeur comprise entre 71 °C et 82 °C. Des températures plus basses ou plus hautes sont utilisées si on opère à une pression inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique. Toutefois, la réaction est habituellement conduite sous une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique ou légèrement supérieure. Pour obtenir les meilleurs résultats, il est avantageux de maintenir la pression de réaction à une valeur telle que la température ne soit pas supérieure à 82 °C.

Il est important, dans le procédé de l'invention, qu'une concentration notable en méthanol soit réalisée dans le récipient de réaction au démarrage de la réaction. Des résultats utiles peuvent généralement être obtenus avec une proportion de méthanol comprise entre 5 % et 100 %, mais on préfère en général que la proportion de méthanol initialement présente soit comprise entre 10 % et 50 %. Il faut au moins une quantité de méthanol suffisante pour maintenir une phase de réaction unique pendant toute la réaction. Évidemment, il faut à cet effet une plus grande quantité de méthanol quand on désire utiliser une base caustique aqueuse relativement diluée que quand on utilise une base caustique aqueuse très concentrée. Pour les meilleurs résultats, la proportion de méthanol est en général maintenue pendant toute la période de réaction entre 15 % et 25 % en poids par rapport à l'épichlorhydrine présente.

La présence du méthanol dans la proportion spécifiée permet de maintenir la température de réaction relativement basse, en raison de l'évaporation de méthanol pendant l'addition de la base caustique.

Les vapeurs quittant le mélange de réaction contiennent de l'eau, de l'épichlorhydrine et du méthanol. La vapeur condensée n'est pas nécessairement l'aézotrope d'équilibre, car le mélange de réaction qui bout est relativement pauvre en eau. En raison de la présence de méthanol dans le condensat, il ne se produit pas de séparation de phases.

L'épichlorhydrine utilisée dans le procédé n'est pas seulement un corps réactionnel, mais c'est aussi un solvant pour le polyphénol et pour l'éther glycidique du phénol obtenu. Comme on l'a expliqué, l'addition du méthanol modifie la solution et permet la présence de quantités appréciables d'eau sans qu'il se produise de séparation de phases. En général, le procédé est mis en œuvre avec utilisation d'environ 3 à 8 moles d'épichlorhydrine par équivalent hydroxyle phénolique du polyphénol, et de préférence avec de 4 à 6 moles. Des quantités plus grandes peuvent être utilisées, allant par exemple jusqu'à 6 moles et plus, mais elles ne procurent pas d'avantage particulier, et elles ne sont en général pas utilisées parce qu'il est essentiel que toute l'épichlorhydrine n'ayant pas réagi soit récupérée dans un but d'économie. Quand le phénol est dihydrique, la proportion usuelle est ainsi de 6 à 16 moles d'épichlorhydrine par mole de phénol, et de préférence de 8 à 12 moles d'épichlorhydrine par mole de phénol.

L'hydroxyde de métal alcalin, tel que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, est de préférence ajouté au mélange de réaction sous forme d'une solution aqueuse qui contient au moins environ 15 % en poids, et qui peut aller jusqu'à la concentration de saturation de l'hydroxyde. Il est préférable d'utiliser une solution relativement concentrée, à une concentration d'environ 40 à 45 %.

La quantité totale d'hydroxyde de métal alcalin que l'on ajoute est d'environ 1 mole par équivalent hydroxyle phénolique du polyphénol, c'est-à-dire environ 2 moles par mole de diphenol. Cette quantité est suffisante pour se combiner avec l'acide chlorhydrique libéré par la réaction entre l'épichlorhydrine et le phénol, et neutraliser cet acide. Au lieu d'utiliser exactement une mole, il est préférable d'utiliser un léger excès, par exemple un excès de 2 %, et dans certains cas un excès allant jusqu'à 5 %. On évite l'utilisation d'excès importants, car ils conduisent à une perte d'épichlorhydrine, transformée en sous-produits indésirables. Il est souvent préférable d'ajouter un peu moins qu'un équivalent molaire, par exemple environ 1,95 mole de NaOH par mole de bisphénol A pendant la

réaction, et d'ajouter le reste, y compris le léger excès, pendant la déshydrochloration.

Une petite quantité d'eau est nécessaire pour que la réaction de condensation se produise. Il se forme de l'eau supplémentaire pendant la réaction de condensation, et de l'eau est ajoutée aussi quand on ajoute la base caustique aqueuse. La quantité d'eau initialement présente est de préférence d'au moins 1 % environ, et elle peut aller jusqu'à 10 % en poids du mélange de réaction. Suivant les conditions dans lesquelles on opère, la proportion d'eau peut aller jusqu'à 14 % environ pendant le cours de la réaction sans qu'il en résulte une séparation de phases.

Le temps nécessaire pour l'addition de la base caustique, au cours du stade de condensation de ce procédé, n'est pas limité par la vitesse de la réaction entre l'épichlorhydrine et le polyphénol, mais seulement par la vitesse à laquelle la chaleur peut être élevée du système de réaction. C'est une différence importante entre le procédé de l'invention et ceux connus jusqu'ici. Au laboratoire, une réaction complète a été obtenue, conformément à l'invention, en seulement 10 minutes, et dans une installation industrielle, une demi-heure est en général plus que suffisante. On obtient un produit d'une plus grande pureté quand la base caustique est ajoutée aussi rapidement que le permet le contrôle de la température, et que l'on arrête la réaction après achèvement de l'addition de la base caustique.

Après achèvement de l'addition de la base caustique, on peut utiliser une technique connue quelconque pour récupérer et purifier la résine. Il est important, toutefois, que la plus grande partie du chlore saponifiable restant dans la résine après achèvement de l'addition de la base caustique soit éliminée par une réaction de déshydrochloration. On décrit ci-après un procédé représentatif de traitement du produit.

Après achèvement de l'addition de la base caustique, l'épichlorhydrine n'ayant pas réagi, ainsi que le méthanol et l'eau, sont séparés du mélange de réaction. Ceci peut être réalisé commodément par distillation de détente sous la pression atmosphérique. Les petites quantités résiduelles de ces constituants à faibles poids moléculaires peuvent être enlevées ensuite en stabilisant la résine, par exemple par une distillation sous vide telle qu'une distillation sous une pression de 15 mm de Hg à 160 °C pendant 15 minutes. En variante, les constituants légers résiduels peuvent être enlevés par rectification à la vapeur d'eau.

Le produit restant contient du chlorure de sodium formé pendant la réaction de condensation. On peut le séparer d'une manière connue, par exemple en ajoutant de la méthyl-isobutylcétone et de l'eau pour donner un système à deux phases, dans lequel

la couche supérieure est une solution de l'éther diglycidique désiré dans la méthyl-isobutylcétone, et la couche inférieure est une saumure aqueuse. On peut recueillir la résine en séparant la couche supérieure. La solution de résine séparée est ensuite commodément traitée par un volume égal de base caustique à 5 %, à une température de 88 °C pendant une heure, afin d'éliminer par une réaction de déshydrochloration le chlore restant. La solution de résine est ensuite neutralisée, par exemple en ajoutant un volume égal de phosphate monosodique aqueux à 3-4 % et en éliminant la méthyl-isobutylcétone résiduelle par une distillation de détente. La résine pratiquement exempte de solvant peut ensuite être stabilisée de nouveau, par exemple par une distillation sous vide, sous une pression d'environ 15 mm de Hg et à 171 °C pendant 15 minutes. Après filtration, le produit résultant est une résine d'une très grande pureté.

L'invention peut être mieux comprise d'après les exemples illustratifs et comparatifs suivants. Les pourcentages et les parties sont exprimés en poids, à moins d'indications contraires.

*Exemple 1.* — On place dans un ballon agité 10 parties d'épichlorhydrine, 5 parties de méthanol et 1 partie de bisphénol A. On ajoute 0,1 partie d'eau, et on chauffe le mélange à 66 °C. Une solution aqueuse à 45 % de soude caustique à la température ambiante est ensuite ajoutée progressivement en une période de 30 minutes. La quantité totale de soude caustique ajoutée est de 1,95 mole par mole de bisphénol A. La température de réaction s'élève jusqu'au point d'ébullition du mélange sous la pression atmosphérique, qui est 72 °C. La vapeur qui distille du récipient de réaction pendant la période d'addition de la soude caustique est condensée et renvoyée dans le récipient de réaction; on n'observe aucune séparation de phases. La teneur en eau dans le récipient de réaction s'élève progressivement à environ 8 %.

Après achèvement de l'addition de soude caustique, l'épichlorhydrine en excès, l'eau et le méthanol sont séparés de la résine brute par distillation de détente sous la pression atmosphérique. La résine est ensuite stabilisée à 160 °C et sous une pression d'environ 15 mm de Hg pendant 15 minutes. On ajoute de la méthyl-isobutylcétone et de l'eau pour former un système à deux phases comprenant une couche supérieure de résine et de méthyl-isobutylcétone et une couche inférieure de saumure. La couche supérieure est séparée et déshydrochlorée en continu au moyen d'un volume égal de soude caustique à 5 % en poids à une température de 88 °C pendant une heure. Après neutralisation de la solution de résine avec un volume égal de phosphate monosodique aqueux à 3-4 % en poids et élimination de la méthyl-isobutylcétone résiduelle par distillation de détente, la résine pratiquement exempte de solvant est encore stabilisée à 160 °C et sous une pression d'environ 15 mm de Hg pendant 15 minutes, puis elle est filtrée.

La résine produite dans cette expérience a une viscosité de 75 poises à 25 °C et un poids par groupe époxy de 184. La vitesse de durcissement de la résine, déterminée de façon normale en observant la variation de l'indice de réfraction avec le temps, est de  $54 \times 10^{-4}$

*Exemple 2.* — On effectue une série d'essais dans lesquels on fait varier la proportion de méthanol, et on laisse varier en conséquence la température de réaction, toutes les réactions étant conduites sous la pression atmosphérique. Le temps de réaction est une heure, la teneur en eau s'élève pendant l'addition de la soude caustique de 1 à 8 % en poids, le rapport molaire épichlorhydrine/bisphénol A est de 10 : 1, et le rapport molaire soude caustique/bisphénol A est de 1,95 : 1. Les résultats sont donnés par le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Conditions de la réaction		Propriétés de la résine		
Proportion de CH <sub>2</sub> CH en g/100 g d'épichlorhydrine	Température de réaction °C	Viscosité à 25 °C poises	Vitesse de durcissement ΔRI × 10 <sup>4</sup>	Poids par groupe époxy
100	69	97	62	184
50	72	75	54	184
20	78	70	60	182
10	82	83	70	181
5	86	92	95	184

On voit que les meilleurs résultats, comme indiqué par une faible viscosité et un faible poids par groupe époxy, sont obtenus avec une proportion de méthanol de 20 % par rapport à l'épichlorhy-

drine, à une température de réaction de 78 °C. Les résultats avec 10 et 50 % de méthanol, par rapport à l'épichlorhydrine, sont encore très satisfaisants. Les proportions extrêmes de 5 % et 100 %,

respectivement, sont beaucoup moins satisfaisants.

*Exemple 3.* -- Bien que les essais ci-dessus aient été effectués avec des temps de réaction d'une heure, on constate que l'on obtient d'aussi bons résultats quand on recommence les essais, en présence de méthanol comme solvant, avec des temps de réaction aussi courts que 15 minutes.

*Exemple 4.* -- On conduit les réactions comme à l'exemple 2, mais en utilisant divers solvants.

TABLEAU 2

	Alcool éthylique	Alcool isopropylique	Solvant pour la réaction	
			Acétone	Alcool méthylique
Poids par groupe époxy.....	207	190	199	181 184
Viscosité à 25 °C, poises.....	170	150	110	82 97
Chlore total, % en poids.....	2,4	0,5	1,0	0,2 0,2
Chlore saponifiable, % en poids.....	2,0	0,3	0,6	0,03 0,09
Couleur Gardner.....	6-7	3	3	1 1-2
Proportion solvant/épichlorhydrine.....	2/1	1/1	1,1	0,2/1 1/1

*Exemple 5.* -- Quand on recommence comme à l'exemple 1 en remplaçant le bisphénol par différents phénols, on obtient des produits supérieurs similaires. Les phénols qui peuvent être utilisés à cet effet sont, par exemple, le résorcinol, l'hydroquinone, le 4,4'-dihydroxy-diphényle, le bis-4-hydroxyphénylméthane, et d'autres.

## RÉSUMÉ

1<sup>o</sup> Un procédé de préparation d'un polyéther glycidique d'un polyphénol, qui consiste à ajouter une solution aqueuse d'un hydroxyde de métal alcalin à une solution d'un polyphénol dans un excès d'épichlorhydrine, calculé par rapport à l'équivalent hydroxyle phénolique du phénol, et dans une quantité de méthanol suffisante pour maintenir une phase liquide unique pendant toute la réaction.

2<sup>o</sup> Des modes de mise en œuvre présentant les

particularités suivantes, prises séparément ou en combinaisons :

- a. Le polyphénol est le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane;
- b. La quantité d'épichlorhydrine correspond au moins à 3 moles par équivalent hydroxyle phénolique du phénol;
- c. La proportion de méthanol est d'au moins 10 % en poids par rapport à l'épichlorhydrine;
- d. L'hydroxyde de métal alcalin est ajouté sous forme d'une solution aqueuse concentrée;
- e. On élimine la chaleur de réaction en prélevant un courant de vapeur du mélange de réaction.

Société dite : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ N. V.

Par procuration :

P. REGIMBEAU & L.-A. DE BOISSE

1

3,121,727

## SYNTHESIS OF GLYCIDYL ETHERS OF POLYHYDRIC PHENOLS

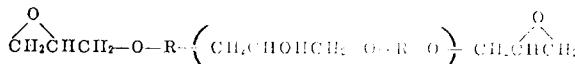
John J. Baliker, Jr., Kenneth B. Cefer, and Leonard H. Griffin, Pasadena, and Dwight M. Sheets, Houston, Tex., assignors to Shell Oil Company, New York, N.Y., a corporation of Delaware

No Drawing. Filed Oct. 17, 1960, Ser. No. 62,858

2 Claims. (Cl. 260—343.5)

This invention relates to an improved process for the manufacture of glycidyl ethers of polyhydric phenols. More particularly it relates to improvements in reaction rate and product purity in the manufacture of such glycidyl ethers.

Glycidyl polyethers of polyhydric phenols, often termed "epoxy resins," are valuable materials which are used in many applications such as surface coatings, adhesives, molding compositions, and the like. They are generally prepared by reacting a polyhydric phenol with epichlorohydrin in an alkaline medium. A particularly versatile group of epoxy resins are manufactured from epichlorohydrin and a dihydric phenol such as 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, often called p,p'-bisphenol A or simply bisphenol A. The predominant constituent of these polyethers may be represented by the formula



wherein  $n$  is an integer of the series 0, 1, 2, 3, etc. and R represents the divalent radical to which the two phenolic hydroxy groups are attached in the dihydric phenol. The mol ratio of epichlorohydrin to dihydric phenol employed in preparing the resin is the most important factor in controlling the average molecular weight of the polyether and hence the average value of  $n$ . Certain uses of epoxide resins require that they have a particular average value of  $n$ . Thus, for adhesive application it is desirable that average  $n$  closely approach zero. The present invention is particularly directed to the production of compounds having a predominant proportion of the diglycidyl ether of the bisphenol, i.e., those compounds in which  $n$  is zero.

In the best processes heretofore known for the commercial production of diglycidyl ether of bisphenol A it was found that the reaction rate limits the amount of time required for completion of the reaction between bisphenol A and epichlorohydrin. It was further found that because of the relatively long reaction times required, i.e. several hours, a significant amount of by-products other than a diglycidyl ether was made, including compounds which retain chlorine even after the conventional dehydrochlorination has been completed. In the commercial production of diglycidyl ether and bisphenol A by methods heretofore in use a reaction time of 2 to 3 hours is usually required for completion of caustic addition and the best product which can be made from ingredients of commercial purity contains total chlorine of the order of 0.3% by weight and saponifiable chlorine of the order of 0.1% wt. or more.

It is an object of this invention to provide an improved method for carrying out the production of glycidyl ethers of polyhydric phenols. It is a specific object to provide an improved method for the industrial production of diglycidyl ether of p,p'-bisphenol A. Another specific object is to provide a method for the industrial production of diglycidyl ether of p,p'-bisphenol A in which the reaction time is in the range from 15 minutes to 1 hour and in which the resulting product has a very low content of total chlorine and of saponifiable chlorine. Other

2

objects will be apparent from the following description of this invention.

According to this invention glycidyl ether of a polyhydric phenol is produced by adding an aqueous solution of alkali metal hydroxide containing at least 15% by weight of the hydroxide to an agitated solution of a polyhydric phenol in at least about 3 mols of epichlorohydrin per phenolic hydroxyl equivalent of the phenol and a sufficient amount of methanol to maintain a single liquid phase until reaction is complete. The addition of said hydroxide solution is controlled at a rate which permits removal of heat of reaction by removing a vapor stream from the reaction mixture at approximately atmospheric pressure, condensing said vapor stream and returning the condensate to the reaction.

The chemical reactions involved in producing the glycidyl ethers of polyhydric phenols and the various phenols which can be used as reactants are described in some details in U.S. 2,801,227 to Goppel, which is incorporated herein by reference to avoid unnecessary repetition of subject matter already well known to the art. For purposes of explaining the present invention it is sufficient to discuss the production of the diglycidyl ether of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. It will be understood that the reaction can be carried out with other phenols such as those enumerated by Goppel.

The method described by Goppel is a useful commercial method for the production of epoxy resins. It will be noted, however, that in a typical process according to that method (Example 1) the time required for addition of aqueous sodium hydroxide was 3½ hours, the reaction temperature was between 210° and 246° F. and the product obtained had an epoxy value of 0.519 epoxy equivalents per 100 grams (which corresponds to a weight per epoxide of 193) and contained 0.52% chloride.

By contrast, in the process of this invention the reaction is completed in a period from 10 to 15 minutes on laboratory scale and even in available commercial equipment in 30 minutes or less; the reaction temperature is generally about 160° to 180° F.; and the resulting diglycidyl ether of bisphenol A has a weight per epoxide of about 180 and a total chlorine content of about 0.2% or less.

In the methods heretofore employed, such as described for example in the Goppel patent, it has been necessary to maintain the concentration of water at a very low value, e.g., from about 0.3 to 2% by weight, during the course of reaction in order to avoid the formation of a second layer with the resulting side reactions. In the process of the present invention the addition of methanol makes the water concentration much less critical; much higher water concentrations can be tolerated. In the process of this invention, water removal is not necessary during the reaction step.

The process of this invention has permitted for the first time the direct production of a concentrate of diglycidyl ether of bisphenol A which contains an extremely low proportion of total chlorine and saponifiable chlorine without requiring resort to elaborate methods of recrystallization or redistillation. The process further has reduced the time requirement for addition of caustic during the condensation reaction step from 2 hours or more to one-half hour or less. This results in a very substantial increase in the capacity of existing commercial equipment or conversely, permits a substantial reduction in capital required to build a plant of a given throughput capacity.

Although various solvents have been heretofore proposed for use in the condensation of epichlorohydrin with polyhydric phenols, it has now been surprisingly found that methanol has unique and unexpected advantages. Its use results in a very substantial increase in reaction rate as well as a substantial reduction in chlorine content of

the product. Although this invention is not to be limited by any theoretical consideration, it is believed that the extreme polarity of methanol is a material factor in achieving the superior results. It results in a homogeneous solution of epichlorohydrin and sodium phenolates. The homogeneous system favors the condensation to form the glycidyl ether. If a separate aqueous phase were to form during the reaction, the amount of by-product due to side reactions of the epichlorohydrin would become very substantial, resulting in impure product as well as in the loss of epichlorohydrin.

The process of this invention is suitably executed in a reaction vessel equipped with a mechanical stirrer, a valved inlet for feeding aqueous hydroxide solution, means for measuring the temperature of the reaction mixture, heating means, and a vapor outlet fitted with a condenser and vapor temperature measuring device. Condensed distillate from the condenser is returned to the reactor.

In carrying out the process the reactor is charged with the dihydric phenol, epichlorohydrin, and methanol. At least a small amount of water, e.g., about 1 percent, based on epichlorohydrin is present in the initial reaction mixture. When the reaction is initiated by the addition of aqueous caustic, the reaction mixture may be at ambient temperature or at a moderately elevated temperature. The temperature of the reaction mixture rises as caustic is gradually added. Temperature control is maintained by vaporization of light components from the reaction mixture and reflux thereof. The rate of caustic addition is controlled to avoid addition at a more rapid rate than that at which heat can be removed. After completion of the reaction, the reaction mixture is treated for recovery of the desired glycidyl ether substantially in the manner described in the Goppel patent.

The temperature of the reaction mixture before caustic addition is commenced may be ambient temperature. It is preferably moderately elevated, e.g., between about 130° and 150° F., and most preferably between about 140° and 145° F. During the addition step the temperature rises, e.g., to a value in the range from 160° to 180° F. Correspondingly lower or higher temperatures are used if operations are carried out at subatmospheric or superatmospheric pressure. However, the reaction is usually carried out at substantially atmospheric or slightly superatmospheric pressure, e.g., between 0 and 2 p.s.i.g. For best results it is desired to maintain the reaction pressure at a value which results in a temperature not above 180° F.

It is important in the process of this invention that a substantial concentration of methanol be present in the reactor at the initiation of the reaction. Useful results can generally be obtained with between 5% and 100%, but it is generally preferred to have 10% to 50% methanol initially present. At least sufficient methanol is required to maintain a single reaction phase throughout the reaction. Obviously, more methanol is required for this purpose if it is desired to use a relatively dilute aqueous caustic than is required when a very concentrated aqueous caustic is employed. For best results, the methanol concentration is generally maintained throughout the reaction period in the range between 15% and 25% by weight of methanol, based on the amount of epichlorohydrin present.

The presence of methanol in the stated concentration permits control of the reaction temperature at a relatively low value by virtue of methanol evaporation during caustic addition.

The vapor leaving the reaction mixture contains water, epichlorohydrin and methanol. The condensed vapor is not necessarily the equilibrium azeotrope since the boiling reaction mixture is relatively deficient in water. By virtue of the presence of methanol in the condensate no phase separation takes place.

The epichlorohydrin employed in the process is not

only a reactant but is also a solvent for the polyhydric phenol and the resulting glycidyl ether of the phenol. As has been explained, the addition of methanol modifies the solution and permits the presence of substantial amounts of water without phase separation occurring. Usually the process is executed with use of about 3 to 8 mols of epichlorohydrin per phenolic hydroxyl equivalent of the polyhydric phenol, and preferably with from 4 to 6 mols. Large quantities can be used if desired, such as up to 6 mols or higher, but they give no particular advantage and are generally not employed because it is essential that all unreacted epichlorohydrin be recovered as a matter of economy. When the phenol is dihydric, the usual range is thus 6 to 16 mols epichlorohydrin per mol of phenol and preferably 8 to 12 mols per mol.

The alkali metal hydroxide, such as sodium or potassium hydroxide, is preferably added to the reaction mixture as an aqueous solution which contains at least about 15% by weight and may contain up to the saturation concentration of the hydroxide. It is preferred to use a relatively concentrated solution of about 40% to 45% concentration. Ordinary 48° Bé. commercial caustic soda is suitable.

The total amount of alkali metal hydroxide added is about 1 mol per phenolic hydroxy equivalent of the polyhydric phenol, i.e., about 2 mols per mol of dihydric phenol. This amount is sufficient to combine with and neutralize the hydrogen chloride liberated by the reaction between the epichlorohydrin and the phenol. Rather than using exactly one mole it is preferable to use a slight excess such as a 2% excess and in some cases up to 5% excess. Use of large excesses is avoided since this causes loss of epichlorohydrin to unwanted by-products. It is often preferred to add slightly less than a molar equivalent, e.g., about 1.95 mol NaOH per mol bisphenol A, during the reaction step, and to add the remainder, including the slight excess, during the dehydrochlorination step.

A small amount of water is required for the condensation reaction to take place. Additional water is formed during the condensation reaction and water is also added as part of the aqueous caustic. The amount of water originally present is preferably at least about 1% and may be up to 10% by weight of the reaction mixture. Depending on the conditions used, the concentration of water may become as high as about 14% during the course of the reaction without resulting in phase separation.

The time required for the addition of caustic during the condensation step in this process is not limited by the rate of reaction between epichlorohydrin and polyhydric phenol, but only by the rate at which heat can be removed from the reaction system. This is one significant difference between the process of this invention and those heretofore known. In the laboratory complete reaction has been obtained according to this invention in as little as 10 minutes and in commercial equipment 30 minutes is usually more than sufficient. Product of greater purity is obtained when caustic is added as rapidly as temperature control will permit and the reaction is discontinued after caustic addition is complete.

After completion of caustic addition any available method for recovering and purifying the resin may be suitably employed. Such methods are described in various patents and publications and are known to the art. It is important, however, that the preponderant amount of the saponifiable chlorine remaining in the resin at the completion of caustic addition be removed by a dehydrochlorination reaction. The following describes a representative method of product workup.

Following the completion of caustic addition, unreacted epichlorohydrin and the methanol and water are removed from the reaction mixture. This may suitably be done by flash distillation at atmospheric pressure. The small remaining amount of these low molecular weight ingredients may then be removed by stabilizing the resin, e.g., by vacuum distillation such as distillation at 15 mm. Hg

absolute at 320° F. for 15 minutes. Alternatively, the remaining light ingredients may be removed by steam stripping.

The remaining product contains sodium chloride formed during the condensation reaction. This may be removed in known manner, e.g., by adding methyl isobutyl ketone and water to result in a two phase system in which the upper layer consists of a solution of the desired diglycidyl ether in methyl isobutyl ketone and the lower layer consists of an aqueous brine. The resin can be recovered by separating the upper layer. The separated resin solution is then suitably treated with an equal volume of 5% caustic at 190° F. for 1 hour to remove the remaining chlorine by a dehydrochlorination reaction. The resin solution is then neutralized, e.g., by adding an equal volume of 3-4% aqueous monosodium phosphate and removing the residual methyl isobutyl ketone by flash distillation. The essentially solvent free resin can then again be stabilized, e.g., by vacuum distillation at about 15 mm. Hg and 340° F. for 15 minutes. After filtering, the resulting product is a resin of extremely high purity.

The invention may be better understood from the following illustrative and comparative examples. The invention is not to be construed as limited to the details described. Percentages and parts in the examples and throughout the specification are by weight, unless otherwise indicated.

#### EXAMPLE 1

Ten parts of epichlorohydrin, 5 parts of methanol and 1 part of bisphenol A containing about 97% of the p,p' isomer are placed in a stirred flask. 0.1 part of water is added and the mixture heated to 150° F. 45% aqueous caustic at ambient temperature is then gradually added over a period of 30 minutes. The total amount of caustic added is 1.95 mols per mol of bisphenol A. The reaction temperature rises to the atmospheric boiling point of the mixture which is 162° F. Vapor distilled from the reaction vessel during the period of caustic addition is condensed and returned to the reactor; no phase separation is observed. The water content of the reactor gradually rises to about 8%.

Following completion of caustic addition, excess epichlorohydrin, water and methanol are removed from the crude resin by flash distillation at atmospheric pressure. The resin is then stabilized at 320° F. and about 15 mm. Hg absolute for 15 minutes. Methyl isobutyl ketone and water are added to yield a two-phase system consisting of a resin-methyl isobutyl ketone upper layer and a brine lower layer. The upper layer is separated and batch dehydrochlorinated with an equal volume of 5% wt. caustic at 190° F. for one hour. Following neutralization of the resin solution with an equal volume of 3-4% wt. aqueous monosodium phosphate and removal of residual methyl isobutyl ketone by flash distillation, the essentially solvent-free resin is further stabilized at 320° F. and about 15 mm. Hg absolute for 15 minutes and then filtered.

The resin produced in this experiment had a viscosity of 75 poises at 25° C. and a molecular weight per epoxide group of 184. The cure rate of the resin, determined in a standard fashion by observing the change in refractive index with time, was  $54 \times 10^{-4}$ .

#### EXAMPLE 2

A series of experiments were carried out in which the methanol concentration was varied and the reaction temperature was permitted to vary accordingly, since all reactions were carried out at atmospheric pressure. Reaction time was 1 hour, the water content rose during caustic addition from 1 to 8% by weight, the epichlorohydrin to bisphenol A mol ratio was 10:1, the caustic to bisphenol A mol ratio 1.95:1. The results are indicated in the following Table 1.

Table 1

Reaction Conditions	Resin Properties				
	CH <sub>3</sub> OH Concentration, g./100 g. ECH	Reaction Temperature, ° F.	Viscosity, Poises, 25° C.	Cure Rate, ARI $\times 10^4$	Weight per Epoxide
5					
100		156	97	62	184
50		162	75	54	184
20		171	70	60	182
10		178	83	70	181
5		187	92	95	184

It is seen that the best results, as indicated by a low viscosity and a low weight per epoxide, were obtained with a methanol concentration of 20% based on epichlorohydrin at a reaction temperature of 171° F. Results with 10 and 50% methanol, based on epichlorohydrin, were still quite satisfactory. The extreme concentrations of 5% and 100% respectively, were substantially less satisfactory.

#### EXAMPLE 3

Although the above experiments were carried out at reaction times of 1 hour it was found that equally good results were obtained when the reactions with methanol solvent present were repeated at reaction times of as little as 15 minutes.

#### EXAMPLE 4

Reactions were carried out similarly to Example 2 but using a variety of different solvents. The results obtained with methanol, ethanol, isopropanol and acetone are illustrated in Table 2. The greatly superior results obtained with methanol are apparent from the fact it showed the lowest weight per epoxide, a very much lower viscosity, and a very much lower content of total chlorine and of saponifiable chlorine, as well as much lower color.

Table 2

40		Reaction-Solvent			
		Ethyl Alcohol	Iso-propyl Alcohol	Acetone	Methyl Alcohol
45	Weight per Epoxide	207	190	199	181
	Viscosity, ps. at 25° C.	170	150	110	82
	Total Chlorine, percent wt.	2.4	0.5	1.0	0.2
	Saponifiable Chlorine, percent wt.	2.0	0.3	0.6	0.03
	Color, Gardner	3.7	3	3	1
50	Ratio of Solvent to ECH	2/1	1/1	1/1	0.2/1

#### EXAMPLE 5

When Example 1 is repeated with substitution of different phenols for the bisphenol, similarly superior products are obtained. The phenols substituted in Example 1 are, for example, resorcinol, hydroquinone, 4,4'-dihydroxydiphenyl, bis-4-hydroxyphenyl methane and others.

We claim as our invention:

1. A process for the production of diglycidyl ether of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane which comprises
  - (A) adding a concentrated aqueous solution of sodium hydroxide to an agitated solution containing
    - (a) said phenol,
    - (b) from about 6 to about 16 mols of epichlorohydrin per mol of phenol,
    - (c) from 1 to 10 percent by weight of water, and
    - (d) a sufficient amount of methanol in the range from 0.1 to 0.5 part by weight per part of epichlorohydrin, to maintain a single liquid phase throughout the reaction;
  - (B) removing heat of reaction by removing a vapor stream from the reaction mixture, condensing said vapor stream, and returning the condensate to the reactor;
  - (C) the rate of adding said solution of sodium hydroxide being such that the condensation reaction

between said phenol and epichlorohydrin is complete within 30 minutes, and

(D) the rate of said heat removal being such that the heat of reaction is removed from the reaction zone while maintaining the reaction mixture at its boiling point, and

(E) recovering a reaction product characterized by a weight per epoxide group of about 180 to 184 and a total chlorine content of no more than about 0.2% by weight.

2. The process according to claim 1 wherein said agitated solution, prior to said addition of sodium hydroxide solution, is at a temperature of between about 130° and 150° F. and the reaction temperature, after addition of sodium hydroxide solution has been initiated, is maintained in the range from 160° to 180° F.

## References Cited in the file of this patent

## UNITED STATES PATENTS

	2,739,160	Bell et al. _____ Mar. 20, 1956
5	2,848,435	Griffin et al. _____ Aug. 19, 1958
	2,898,349	Zuppinger et al. _____ Aug. 4, 1959
	2,932,626	Phillips et al. _____ Apr. 12, 1960
	2,943,095	Farnham et al. _____ June 28, 1960
10	3,014,892	Schwarzer et al. _____ Dec. 26, 1961
	3,016,362	Wismer _____ Jan. 9, 1962
	3,033,803	Price et al. _____ May 8, 1962
	3,033,816	Price et al. _____ May 8, 1962
	3,033,819	Price et al. _____ May 8, 1962